

Поведение ионных и коллоидных форм микроэлементов в растворах гуминовых кислот при коллоидно-химической экстракции

© Е. В. Поляков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Получено 06.03.2006; в окончательной редакции 12.04.2007

УДК 541.15

На примере природной минеральной воды из района Салехарда с высоким (800–1200 мг/л) уровнем природных гуминовых кислот (НА) исследованы условия экстракции и формы состояния гуминовых кислот и гуматных комплексов микроэлементов комбинированным методом коллоидно-химической экстракции – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Совместное экстракционное поведение ионных и коллоидных форм большого числа микроэлементов [анионов и катионов, включая U(VI) и Th(IV)] и НА в зависимости от pH и содержания НА исследовано при их природном уровне концентрации в минеральной воде. Показано, что гуминовые кислоты в природной воде ведут себя как совокупность ионно-коллоидных частиц, протонирование которых приводит к выделению коллоидного осадка в области pH 2.0–3.5. При этом часть химических элементов сорбируется твердой фазой гуминовых кислот и сопровождается гуминовые кислоты при их кислотном выделении из водного раствора или коллоидной экстракции в изобутиловый спирт. Значительная доля (от 10 до 99 мол%) химических элементов в природных гуматных растворах связана с гуминовыми кислотами в форме коллоидных частиц, способных экстрагироваться изобутиловым спиртом.

Радиохимическая практика указывает на значительную роль коллоидного состояния вещества в механизмах миграции стабильных и радиоактивных микроэлементов в объектах природной среды [1]. Наряду с неорганическими формами коллоидов большую роль в массопереносе радионуклидов в природных и техногенных водных системах играют гумусовые вещества, в частности гуминовые и фульвокислоты и продукты их взаимодействия с микроэлементами [2, 3].

Согласно работе [4], гуминовые вещества представляют собой природную смесь комплексов органических соединений, возникшую при разложении остатков растений и животных; они повсеместно находятся в почве, донных отложениях, поверхностных водах и содержат в своем составе гидрофильные и гидрофобные остатки, способные реагировать с ионами металлов и гидрофобными органическими макромолекулами. Сорбционные взаимодействия с гуминовыми кислотами играют ключевую роль в миграции микроэлементов, поэтому исследование процессов с их участием важно для моделирования и более глубокого понимания транспортных механизмов. Гуминовые кислоты способны реагировать как с ионно-молекулярными, так и коллоидными формам микроэлементов. Механизм их взаимодействия включает связывание катионов в гуматные комплексы, которые способны сорбироваться посторонними коллоидными частицами раствора с образованием коллоидов сорбционного типа [5]. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот хорошо описываются единственной константой кислотной диссоциации, pK_a 4.3 ± 0.2 , отвечающей активности карбоксильных групп [6]. Однако гуминовые кислоты склонны к димеризации в растворах, причем полимери-

зация может завершаться коагуляцией с образованием плотных осадков при относительно низкой концентрации органического вещества в растворе и умеренном солевом фоне. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) зависит от природы гуминовых веществ и мало различается для проб болотной воды [25 ± 5 (мг С)/л] и почвенных вытяжек [12 ± 10 (мг С)/л] [6]. Мономерная форма исследованных в работе [6] гуминовых кислот имеет среднюю молекулярную массу 800 ± 50 и эмпирическую формулу $C_{38 \pm 2}H_{44 \pm 4}O_{15 \pm 2}N$.

Приведенные данные согласуются с результатами более ранней работы [7], где отмечается присутствие у гуминовых кислот как минимум четырех типов кислотных центров различной природы. В ней показано, что средняя константа кислотной диссоциации как фракционированных, так и исходных гуминовых кислот находится в пределах pK_a 4.1–4.4, а относительное содержание кислотных групп зависит от pH в диапазоне pH 2–8 и связано с ароматичностью гуминовых кислот. В работе [8] сделан вывод о наличии двух различных типов обменных групп у гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты являются частью гумусовых веществ – полиэлектролитов с близкими комплексообразующими свойствами и различной растворимостью. В отличие от фульвокислот, растворимых во всем диапазоне pH, гуминовые кислоты растворимы при $pH > 2-4$ [9], что используется для их фракционирования [10]. Сложная трехмерная структура гуминовых кислот, наличие кислотных групп различного типа и их высокое сродство к катионам Yb(III), Tb(III), Eu(III), Gd(III), Am(III), Co(II), U(VI) и Th(IV) затрудняет описание процессов взаимодействия гуминовых кислот

с катионами металлов [9]. По данным работы [11], комплексы металлов (Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) с гуминовыми кислотами имеют широкое распределение частиц (от 3950 до 3790 Да) и близкие коэффициенты диффузии.

Комплексы гуминовых кислот с металлами можно разделить по размеру на две фракции – субчастичную и высокомолекулярную [12]. Основная доля растворенного органического вещества в пробах природной воды имеет размеры менее 5 кДа. Обмен металлов, связанных в гуматные комплексы, происходит крайне медленно (Al, Fe), а скорость замещения катионов металлов на ионы Cu(II) значительно выше и растет в ряду металлов $Fe < Al < Zn < Mn = Ca = Mg$ [13]. Гуминовые кислоты образуют прочные комплексы даже с ионами щелочных элементов (Cs), несорбирующимися, например, гидроксидом алюминия. Высокая прочность гуматных комплексов позволяет использовать эти свойства для разделения [14] и концентрирования [15] микроэлементов, радионуклидов, их сорбционного извлечения растительными культурами, гидроксидами железа, глинами [16–25]. Отмечается существенное отличие поведения гуматных комплексов трехвалентных актинидов при ионном обмене и экстракционном переносе в органическую фазу, вызванное резким ростом сорбции гуминовых кислот катионитом при $pH < 4$ и их специфическим взаимодействием с поверхностью раздела экстрагент–раствор электролита [22, 25, 26].

Описанию термодинамических моделей массопереноса микроэлементов в природных растворах в присутствии природного гумусового вещества посвящены работы [27–33]. Особенностью их переноса является склонность гуминовых кислот к образованию собственной коллоидной фазы и сорбции на гетерогенных поверхностях благодаря отрицательному заряду [27]. В результате сорбции меняются кислотно-основные свойства твердых частиц, на которых они отлагаются [27, 28].

Наиболее многочисленны работы, в которых рассматриваются сорбционные взаимодействия с участием гидроксидов Al(III) [29–31], Fe(III) [17, 33]. Отмечается, что сорбция гуминовых кислот гидроксидом алюминия сопровождается резким увеличением его сорбционной емкости при $pH < 5$ [29, 30]. Изотермы сорбции гуминовых кислот имеют вид, характерный для модели латерального взаимодействия (модель Фаулера–Гутгенгейма), а механизмы сорбции катионов гидроксидом алюминия в растворах гуматов включают ионный обмен и поверхностное комплексообразование [31]. В ряде работ отмечается дополнительное связывание гуминовых кислот с поверхностью твердой фазы за счет их координационного взаимодейст-

вия с адсорбированными поверхностью катионами металлов [27, 28, 34].

Литературные данные свидетельствуют об определенном прогрессе в описании процессов комплексообразования микроэлементов-катионов с анионами гуминовых кислот. Однако существует ряд проблем в области реакционной способности протонированных и солевых форм гуминовых кислот и их комплексов. Требуется объяснения роль фазового состояния частиц гуминового вещества (высокомолекулярный комплекс, коллоидная частица [34, 35]) в их сорбционном поведении в зависимости от состава раствора и концентрации органического углерода. Будучи полиэлектролитами с широким молекулярно-массовым распределением, гуминовые кислоты могут участвовать во взаимодействии с химическими элементами одновременно как полифункциональные комплексообразующие лиганды и как ультрадисперсные частицы, обладающие свойствами полифункционального кислотного катионообменника средней силы. Подобный дуализм осложняется возможностью перехода гуминовых кислот в область ККМ с образованием коллоидного раствора при изменении pH. Поскольку измерение молекулярно-дисперсного и коллоидного состояния гуминовых кислот и их комплексов в условиях природных растворов затруднительно, исследование проводят при концентрации отдельных химических элементов, на много порядков превышающей их естественное содержание, что искажает картину их реального взаимодействия в природных условиях [3].

Ранее мы сообщали о методе коллоидно-химической экстракции (КЭ) как удобном инструменте идентификации коллоидного состояния микроэлементов в водных растворах [36–39]. КЭ позволяет различить коллоидное (экстрагируемое) и молекулярно-дисперсное (неэкстрагируемое) состояние микроэлемента по характеру его сорбционного поведения в экстракционной системе. Комбинируя КЭ с каким-либо методом элементного или изотопного анализа, можно определять формы ионно-коллоидного состояния радионуклидов в природных растворах гуминовых кислот [39, 40].

В настоящей работе предпринята попытка применения метода КЭ для определения соотношения ионно-молекулярного и коллоидного состояния микроэлементов в природной воде, содержащей значительные количества преимущественно гуминовых кислот [40]. Полученные данные необходимы для более детального описания реакционной способности гуматных комплексов микроэлементов в сорбционных системах, выяснения причин миграции стабильных и радиоактивных форм микроэлементов в природных растворах в условиях естественной гетерогенности.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась природная вода, отобранная из подземной скважины N 36-РЭ г. Салехарда Тюменской области. Вода относится к типу гидрокарбонатно-хлоридно-натриевых слабominерализованных вод [41]. Ее выбор как объекта исследования определялся высоким содержанием природного органического вещества преимущественно в форме гуминовых кислот (более 98 % общего содержания органического вещества). Фракционный состав органического вещества в воде (мг/л), определенный стандартными методами фракционирования [41–43], включал: нейтральные битумы 1.9; кислые битумы 0.4; спирторастворимые гумусовые вещества (легкие, средние и тяжелые гуминовые кислоты) 850. Главные минеральные компоненты природной воды (мг/л): суммарная концентрация Na + K 370, хлорид 260, бромид 4.3, гидрокарбонат 630, фосфат 0.4, ортоборная кислота 6, метакремниевая кислота 3.7. Общее содержание органического углерода в воде, определенное ИК-детектированием CO₂ после сжигания объединенной навески нейтральных, кислых битумов и спирторастворимых гумусовых веществ в токе кислорода при 650°C, составило 283 мг/л. Сухой остаток при 105°C – 1660 мг/л, рН 8.41, Eh 275 мВ, общая минерализация воды 1300 мг/л. Содержание остальных элементов подземной воды представлено на рис. 1.

Коллоидно-химическую экстракцию гуминовых кислот проводили в соответствии с описанием [43]. Учитывая предварительные экспериментальные данные, контроль массопереноса гуминовых кислот осуществляли в условиях их 100 %-ного перехода в органическую фазу. Методика включала смешение фазы природной воды (10 мл) и изобутилового спирта квалификации ч.д.а. (20 мл). Далее фазы контактировали в течение 24 ч при 22°C и периодическом встряхивании, затем разделяли отстаиванием, измеряли рН водной фазы на приборе Анион-4100. После этого отбирали аликвоты объемом 100 мкл органической и водной фаз на элементный анализ. Содержание химических элементов в водных растворах и твердой фазе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Spectromass 2000 [38]. Определение гуминовых кислот в органической фазе проводили весовым методом (аналитические весы Shimadzu AW 320 с чувствительностью 0.1 мг) после изотермической отгонки изобутилового спирта при 30°C. Определение гуминовых кислот в органической (спиртовой) фазе весовым методом было связано с тем, что состав органического вещества в исследуемой природной воде включал, по данным анализа, следующие основные компоненты (в мас% от общего содержания органического вещества): нейтральные битумы

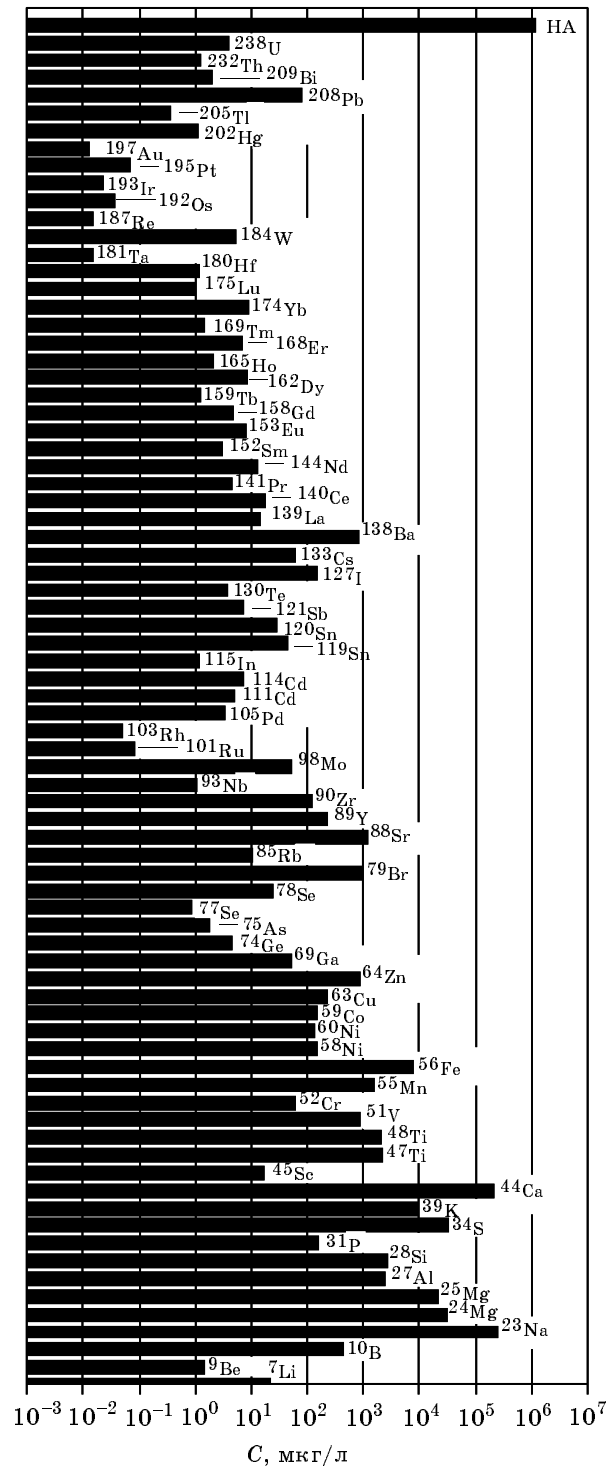


Рис. 1. Состав природной воды по данным элементного анализа методом ИСП-МС – концентрация элемента в воде. На рисунке также приведена концентрация в природной воде фракции гуминовых кислот, отделяемой кислотной экстракцией в спирт [42] (НА, мкг/л).

0.2, кислые битумы 0.05 и гуминовые кислоты 99.7; поэтому систематическая погрешность в определении гуминовых кислот по массе, связанная с наличием посторонних примесей, составля-

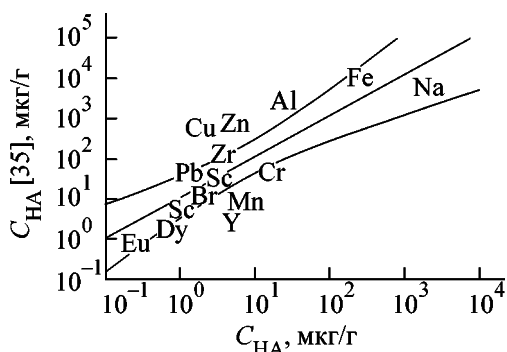


Рис. 2. Сравнение минерального состава исследуемой воды C_{NA} и природной воды C_{NALit} с содержанием гуминовых кислот 100 мг/л и pH 7, по данным работы [35]. Указаны элементы, концентрации которых в воде определяли методом ИСП-МС.

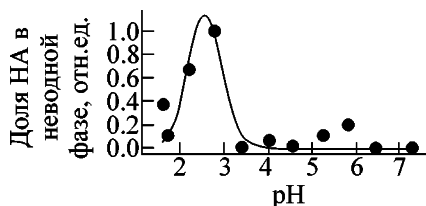


Рис. 3. Влияние pH на перенос HA из водной в органическую фазу на примере природной воды из района г. Салехарда, проба N 360. Экстракция изобутиловым спиртом (20 мл) из воды (10 мл) при 22°C.

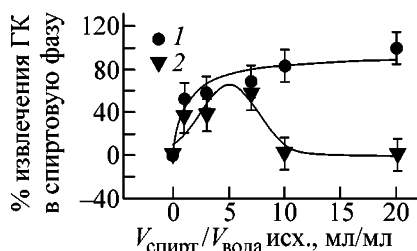


Рис. 4. Распределение гуминовых кислот между водной фазой и органической фазой (изобутанол, 1) либо границей раздела водной и органической фаз (2). Объем воды 5 мл, pH 2.8, 22°C, $C_{NA} = 1.2$ мг/мл.

ла не более 0.25 мас%, что значительно ниже общей погрешности данных при проведении сорбционных экспериментов. Полученные этим методом результаты совпадали с данными спектрофотометрического определения гуминовых кислот [42–44]. Для определения содержания химических элементов в твердой гуминовой кислоте фракцию спирторастворимых гумусовых вещества в количестве около 170 мг осаждали из пробы природной воды объемом 200 мл по методике [41–43] соляной кислотой марки ос.ч., отделяли маточный раствор на фильтре «синяя лента», промывали дистиллированной водой и доводили до воздушно-сухого состояния [42]. Далее пробу подвергали мокрому озолению в смеси концентрированных азотной и серной кислот при 80–120°C, разбавляли дистиллированной водой и анализировали. Эксперименты по КЭ проводили в стеклянных пробирках ра-

нее описанным методом [38], определяя долю экстрагированного микроэлемента S по убыли его содержания в водной фазе и вычисляли сорбционное отношение ϵ для экстрагированных элементов по формуле $\epsilon = S/(1 - S)$. Согласно данным работ [37–40], процесс коллоидно-химической экстракции затрагивал только коллоидную фазовую составляющую извлекаемых элементов и оставлял в растворе совокупность ионно-молекулярных комплексов микроэлементов.

Результаты и обсуждение

Природная вода имела высокое содержание органического углерода, однако соотношение концентраций микро- и макроэлементов в ней согласуется с литературными данными по минеральному составу гуминовых кислот в природной воде [35]. На рис. 2 приведены результаты сравнения состава исследуемого раствора и природной воды с pH 7 и содержанием гуминовых кислот 100 мг/л. Корреляционный анализ показал, что содержание микроэлементов и гуминовых кислот в воде связано между собой. В соответствии с найденным корреляционным уравнением $\lg C_{NALit} = 1.03 + 1.02 \times \lg C_{NA}$ возрастание содержания гуминовых кислот в сравниваемых природных растворах на порядок величины (с 100 до 850 мг/л) обеспечивает практически такой же рост содержания катионов-микроэлементов (рис. 2). Подобная корреляция свидетельствует о том, что микроэлементы в этих растворах находятся преимущественно в форме гуматных комплексов.

Для выяснения соотношения ионных и коллоидных свойств гуматных комплексов микроэлементов необходима информация о поведении самих этих кислот в выбранной экстракционной системе, для чего мы исследовали условия их распределения между природным раствором и изобутиловым спиртом в зависимости от состава водной фазы. Известно, что в кислой среде гуминовые кислоты образуют труднорастворимый осадок, который может быть сконцентрирован в изобутиловый спирт в присутствии солевого фона – NaCl [42]. Этот процесс характеризуется спонтанным переходом частиц коллоидной кислоты в органическую фазу, что указывает на коллоидно-химический механизм ее экстракции [37]. Исследование влияния pH на степень переноса гуминовых кислот в органическую фазу показало, что в области pH 2.0–3.5 степень их экстракции изменяется в пределах 20–100% (рис. 3). Гуминовые кислоты в органической фазе представляют собой коллоидный раствор, но в действительности экстракционное взаимодействие носит более сложный характер. Как следует из рис. 4, при определенном объемном соотношении органической и водной фаз (3 : 1) на границе их раздела возникает третья фа-

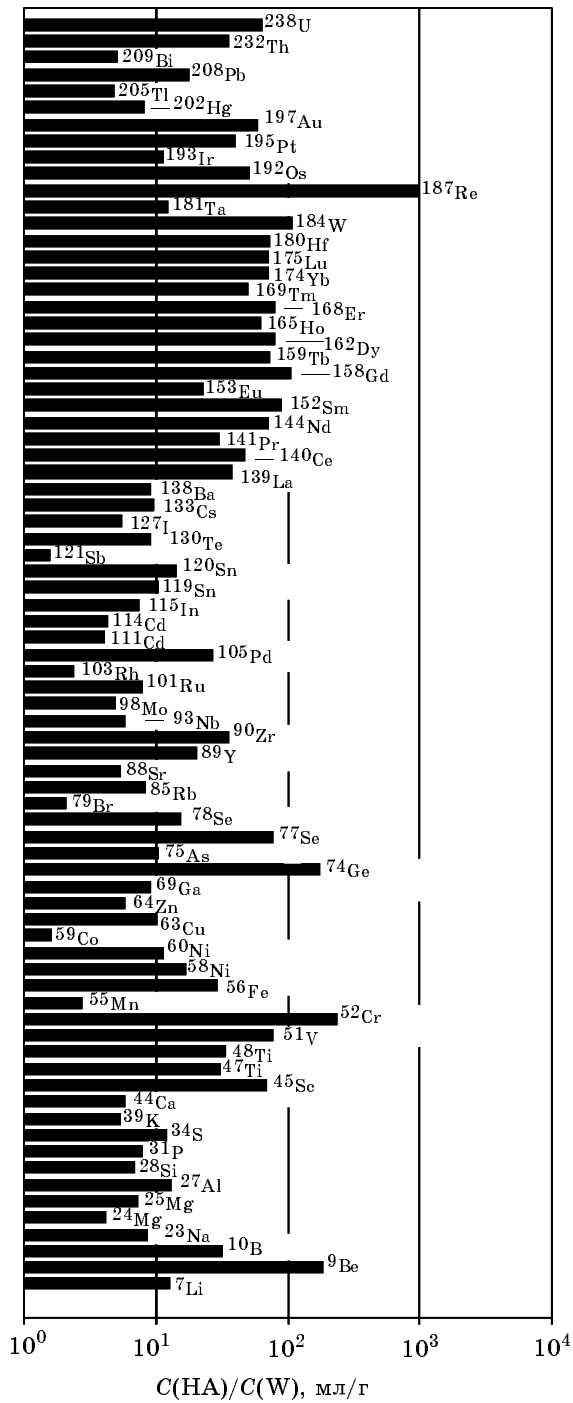


Рис. 5. Соотношение концентраций элементов в природной воде C_W и воздушно-сухой фракции гуминовых кислот C_{HA} после осаждения при pH 1.0, 22°C.

за, в которой накапливается гуминовая кислота. С ростом объемного соотношения спирт : вода степень концентрации на границе раздела жидкостей проходит через максимум и затем постепенно исчезает при соотношении $\geq 10 : 1$. С учетом этого последующие эксперименты вели в условиях, исключавших появления третьей фазы на границе

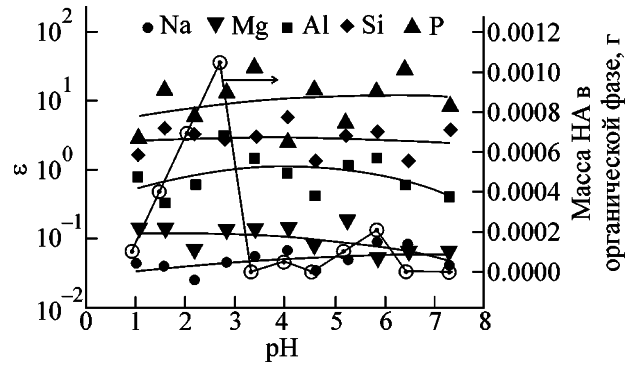


Рис. 6. Пример зависимости сорбционного отношения от pH при КЭ гуматных комплексов катионов и анионов элементов III периода. Для сравнения показана зависимость в сопоставимых условиях экстракции гуминовых кислот (НА) в изобутиловый спирт от pH, 22°C.

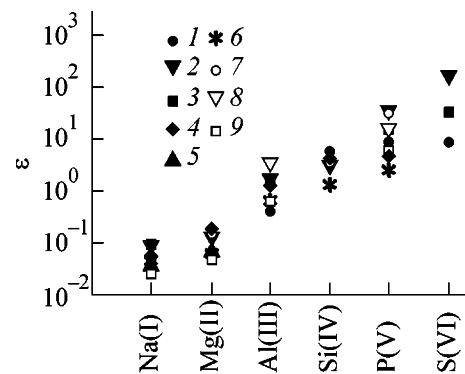


Рис. 7. Рост сорбционного отношения при коллоидно-химической экстракции гуматных комплексов из природной воды в ряду элементов III периода. pH: 1 – 7.3, 2 – 6.45, 3 – 5.85, 4 – 5.25, 5 – 4.60, 6 – 4.05, 7 – 3.40, 8 – 2.80, 9 – 2.20.

раздела жидкостей. Данные по распределению элементов между водным раствором и осадком гуминовых кислот при его кислотном осаждении говорит о значительном средстве большинства элементов к твердой гуминовой кислоте (рис. 5). Вместе с тем, сопоставляя массоперенос микроэлементов при их экстракции в спирт в зависимости от pH водной фазы с поведением самой гуминовой кислоты в аналогичных условиях, можно видеть, что микроэлементы – и катионы, и анионы – проявляют индивидуальные экстракционные свойства, не связанные с непосредственным переносом коллоидной гуминовой кислоты в органическую фазу (рис. 6). Наблюдается определенное закономерное увеличение коэффициента распределения коллоидных форм микроэлементов одного периода при их КЭ в изобутиловый спирт, а следовательно, и степени связанности элементов в коллоидное состояние (рис. 7). Вместе с тем данные по экстрагируемости ионов одинакового заряда (рис. 8, 9) указывают на значительную роль их концентрации в соотношении коллоидного (экстрагируемого) и молекулярного (неэкстрагируемого) состояния в зависимости от pH.

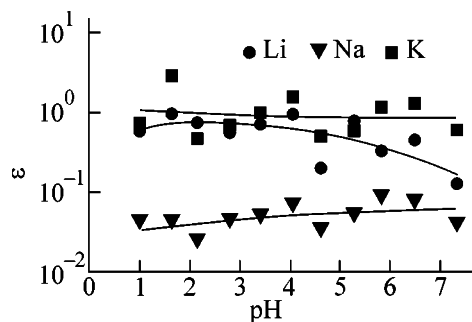


Рис. 8. Влияние pH на сорбционное отношение при коллоидно-химической экстракции для однозарядных катионов в виде гуматных комплексов.

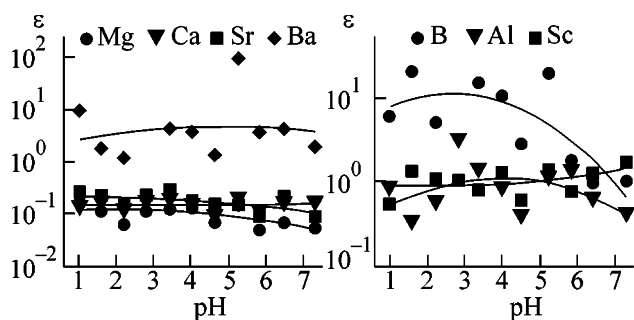


Рис. 9. Пример зависимости сорбционного отношения от pH при коллоидно-химической экстракции для двух- и трехзарядных катионов в виде гуматных комплексов.

В целом полученные экспериментальные данные показывают, что гуминовые кислоты в природной воде ведут себя как совокупность ионно-коллоидных частиц, протонирование которых приводит к выделению коллоидного осадка в области pH 2.0–3.5. Некоторая часть химических элементов сорбируется твердой фазой гуминовых кислот и сопровождается гуминовые кислоты при их кислотном выделении из водного раствора или при КЭ в изобутиловый спирт. С другой стороны, значительная доля (от 10 до 99 мол%) химических элементов в природных гуматных растворах связана с гуминовыми кислотами в форме коллоидных частиц, способных экстрагироваться изобутиловым спиртом.

Таким образом, гуминовые кислоты в исследованной природной воде ведут себя одновременно и как комплексообразующие лиганды, и как ультрадисперсные частицы, обладающие свойствами кислотного катионообменника. Более детальное понимание химических процессов при межфазном распределении молекулярных и коллоидных продуктов взаимодействия химических элементов с гуминовыми кислотами может быть достигнуто при использовании методов исследования состояния, чувствительных к заряду сорбируемых частиц, в частности методов ионного обмена.

Работа выполнена при поддержке проекта НШ-8380.2006.3.

Список литературы

- [1] Старик И. Е. Основы радиохимии. Л., 1969. 647 с.
- [2] Мясоедов Б. Ф., Новиков А. П., Павлючая Ф. И. // ЖАХ. 1996. Т. 51. С. 124.
- [3] Поляков Е. В., Егоров Ю. В. // Успехи химии. 2003. Т. 72, N 11. С. 1103–1114.
- [4] Armon R., Zolkov Ch., Laor Y. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000. Vol. 19. P. 95–100.
- [5] Davis C. J., Eschenazi E., Papadopulos K. D. // Colloid Polym. Sci. 2000. Vol. 280. P. 52–58.
- [6] Acid-Base Properties and Aggregation of Humic Materials // Diss. Abstr. Int. Chem., Inorg. 2001. no. 0488.
- [7] Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S. // Talanta. 1996. Vol. 42. P. 383–390.
- [8] Seki H., Suzuki A. // J. Colloid Interface Sci. 1995. Vol. 171. P. 490–494.
- [9] Tao Z. Y., Guo Zh. J., Dong W. M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 256, N 3. P. 575–580.
- [10] Christensen J. B., Jensen D. L., Gron Ch. et al. // Water Res. 1998. Vol. 32, N 1. P. 125–135.
- [11] Dula A., Aitaya S., Barnes R. M. // J. Anal. At. Spectrom. 2001. Vol. 16. P. 978–986.
- [12] Burba P., Bergh J. van den, Klockow D. // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. Vol. 371. P. 660–669.
- [13] Hammock D., Huang C. C., Mort G., Swinehart J. H. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2003. Vol. 44. P. 83–88.
- [14] Vogl J., Heumann K. G. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. Vol. 359. P. 438–441.
- [15] Niessner G., Buchberger W., Bonn G. K. // Monatsh. Chem. 1998. Vol. 129. P. 597–605.
- [16] Ozaki T., Ambe S., Abe T., Arokiasamy J. F. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 375. P. 505–510.
- [17] Lenhart J. J., Cabaniss S. E., MacCarthy P., Honeyman B. D. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88. P. 345–353.
- [18] Nash K., Fried Sh., Friedman A. M., Sullivan J. C. // Environ. Sci. Technol. 1981. Vol. 15, N 7. P. 835.
- [19] Banik N. L., Kratz J. V., Kuczewski B., Trautmann N. Year Report. Mainz (Germany): Inst. für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, 2004.
- [20] El-Naggar H. A., Ezz El-Din M. R., Sheha R. R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 493–504.
- [21] Nagao S., Fujitake N., Kodama H. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 255, N 3. P. 459–464.
- [22] Sakuragi T., Sawa S., Sato S. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 261, N 2. P. 309–314.
- [23] Paulenova A., Rajec P., Kandrak J. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 617–622.
- [24] Wang Xiangke, Dong Wenming, Gong Yingchun et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. Vol. 250, N 2. P. 267–270.
- [25] Benes P., Stamberg K., Vopalka D. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 256, N 3. P. 465–472.
- [26] Stamberg K., Benes P., Mizera J. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 258, N 2. P. 329–345.
- [27] Stong-Hoon Yoon, Chung-Hak Lee, Kyu-Jin Kim, Fane A. G. // Water Res. 1998. Vol. 32, N 7. P. 2180–2186.
- [28] Compton R. G., Sanders G. H. W. // J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 158. P. 439–445.
- [29] Pefferkorn E., Widmaier J., Elfarissi F. // Colloid Polym. Sci. 2001. Vol. 279. P. 493–497.
- [30] Tombacz E., Dobos A., Szekeres M. et al. // Colloid Polym. Sci. 2000. Vol. 278. P. 337–345.
- [31] Xiangke Wang, Rabung Th., Geckes H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 258, N 1. P. 83–87.
- [32] Davis A. P., Bhatnagar V. // Chemosphere. 1995. Vol. 30, N 2. P. 243–256.
- [33] Liu A., Gonzalez R. D. // J. Colloid Interf. Sci. 1999. Vol. 218. P. 225–232.

- [34] *Tochiyama O., Niibori Y., Tanaka K. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2004. Vol. 92, N 9–11. P. 559–565.
- [35] *Mercier F., Moulin V., Barré N. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 427. P. 101–110.
- [36] Поляков Е. В. Реакции ионно-коллоидных форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
- [37] Поляков Е. В. // *Радиохимия.* 2000. Т. 42, N 5. С. 423–426.
- [38] Поляков Е. В., Ильвес Г. Н., Суриков В. Т. // *Радиохимия.* 2000. Т. 42, N 5. С. 427–430.
- [39] Поляков Е. В., Ильвес Г. Н., Суриков В. Т. // *Радиохимия.* 2003. Т. 45, N 5. С. 456–460.
- [40] Поляков Е. В., Суриков В. Т., Емельянова Н. Н. и др. // Четвертая Рос. конф. по радиохимии. Озерск: ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк», 20–25 октября 2003 г. С. 264.
- [41] Жернакова З. М. Исследование ионного состава, органических веществ подземной воды скважины 36-РЭ и проведение биологических исследований: Отчет по НИР. Отдел курортных ресурсов Екатеринбургского медицинского научного центра профилактики и охраны рабочих промышленных предприятий, Полуйская комплексная геолого-разведочная экспедиция. Екатеринбург: Екатеринбургский МНЦ, 1991–1992. 60 с.
- [42] *Методы анализа органических веществ подземных вод: Методические указания* / Сост. Г. В. Бунакова. Пятигорск: Пятигорский гос. ин-т. курортологии и физиотерапии, 1969. С. 41.
- [43] *Фомин Г. С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1993. 592 с.
- [44] *Лурье Ю. Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 370 с.

Хроника

Доктору химических наук Майе Викторовне Владимировой присуждена премия РАН имени В. Г. Хлопина за 2007 г. за цикл работ «Радиационная химия актинидов». М. В. Владимировая является одним из ведущих отечественных ученых, внесших значительный вклад в становление и развитие современной радиохимии и радиационной химии.

В работе, удостоенной премии, представлены экспериментальные данные, полученные М. В. Владимировой с сотрудниками по исследованию радиационно-химического поведения U, Pu, Np, Am в водных и органических средах. В ходе работы впервые в мире было систематически изучено влияние ионизирующего излучения на химическое и физико-химическое поведение актинидов в растворах различных экстрагентов.

Главное содержание работы – это установление механизмов и кинетических закономерностей радиационно-химических процессов в водных растворах актинидов с помощью метода математического моделирования.

Впервые в мире автор, используя этот метод, разработал механизмы протекающих радиационно-химических процессов в растворах U, Np, Pu, Am, Bk в хлорной и азотной кислотах и получил значения многих ранее неизвестных констант скоростей радиационно-химических реакций актинидов с продуктами радиолиза исследуемых сред. На основании проведенных рас-



четов получены выражения скоростей валентных переходов актинидов и выявлены скорость-определяющие стадии этих переходов для разных исходных условий (концентрации актинида данной валентности и кислоты, мощность дозы излучения, интегральная доза). С использованием полученных кинетических закономерностей объяснены практически все имеющиеся в литературе экспериментальные резуль-

таты. Использованный автором метод математического моделирования позволил получить фундаментальные данные по механизму и кинетике радиационно-химических процессов в водных растворах актинидов, которые вносят значительный вклад в химию этих элементов. Созданные математические модели имеют большую практическую ценность, так как позволяют, не проводя эксперименты с высокотоксичным материалом, прогнозировать поведение актинидов для заданных условий.